

027031

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07367 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01G 45/00,
H01M 4/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06766

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2000 (15.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 35 091.4 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): EMTEC MAGNETICS GMBH [DE/DE]; Kaiser-
Wilhelm-Strasse 52, D-67059 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KORMANN, Claudius
[DE/DE]; Frankenstrasse 19, D-67105 Schifferstadt (DE).(74) Anwalt: HONEIT, Ute; Emtec Magnetics GmbH, Patente
und Lizenzen, Kistlerhofstrasse 70, D-81379 München
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS CONTAINING LITHIUM MANGANESE OXIDE

(54) Bezeichnung: LITHIUMMANGANOXID ENTHALTENDE LITHIUMINTERKALATIONSVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to improved lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide, having a spinell structure and a special morphology for thin-film electrodes. The invention further relates to a method for the production of said compounds, electrodes produced from said compounds and secondary lithium batteries with lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide as an active material for the positive electrode, offering high energy and able to be produced in an inexpensive manner in addition to being ecologically friendly and safe.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur und besonderer Morphologie für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode, die eine hohe Leistung aufweisen und preisgünstig herstellbar, umweltfreundlich und sicher sind.



WO 01/07367 A1

Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zur deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode.

Lithiumionenbatterien können aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen, die elektrochemisch aktive Pigmente enthalten, hergestellt werden. Solche Zellen bestehen typischerweise aus einer Anode (negative Elektrode), einem Separator, einer Kathode (positive Elektrode) und einem Elektrolyt. Batterien mit metallischem Lithium als Anode sind ebenso bekannt wie solche mit Graphit, Koks oder anderen Kohlenstoffpartikeln, die bekanntlich Alkalimetallionen interkalieren können. Weiterhin sind auch Batterien mit anderen Lithiuminterkalationsverbindungen, also Stoffen die Lithium unter Einwirkung eines elektrischen Potentials ein- und auslagern können, bekannt. Der Elektrolyt besteht typischerweise aus einem Lithiumsalz, welches in einem oder mehreren aprotischen, normalerweise organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Als weitere Elektrolyte kommen Festelektrolyte in Betracht, welche aus einer polymeren Matrix, die ein ionisch leitfähiges aber elektronisch isolierendes Medium enthält, bestehen. Der Ladevorgang wird im allgemeinen so definiert, daß beim Laden die Anode (der Minuspol) Lithiumionen aufnimmt, während die Kathode (der Pluspol) als Quelle von Lithiumionen dient. Zellen mit Lithiummetall als Anode sind üblicherweise beim Zusammenbau geladen.

Zellen mit Graphit oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Anoden oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz sind beim Zusammenbau üblicherweise ungeladen. Damit sie als Energiespeicher verwendet werden können, müssen sie gegen eine Lithiumionen enthaltende Interkalationsverbindung, vorzugsweise eine Lithiumoxid enthaltende Interkalationsverbindung, geschaltet und geladen werden. Beim Laden wandern die Lithiumionen von der Interkalationsverbindung zum Graphit oder

Kohlenstoff oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz. Danach kann die Zelle wieder entladen werden, wobei das Lithium zurückbewegt wird. Solche wiederaufladbaren Batterien, welche kein metallisches Lithium enthalten, nennt man Lithiumionenbatterien. Beispiele hierfür sind in den US 4 464 447 und US 5 418 090
5 beschrieben.

In den Kathoden werden bevorzugt LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und LiNiO_2 als oxidische Materialien eingesetzt. All diese Verbindungen werden auch mit variierten Mengenverhältnissen der Metallionen eingesetzt, um bestimmte Vorteile bei der Ladung oder der Lebensdauer einzustellen. Gelegentlich wird der Sauerstoff ganz oder teilweise durch andere Elemente,
10 z.B. Fluor oder Schwefel ersetzt. Während die Kobaltverbindungen teuer sind, sind die Nickelverbindungen schwierig herzustellen. Demgegenüber sind Manganverbindungen relativ preisgünstig.

Die spezifische Ladung von LiMn_2O_4 beträgt theoretisch 148 Milliamperestunden pro Gramm. Durch Variation des Sauerstoffgehalts oder des Verhältnisses von Lithium zu
15 Mangan kann dieser Wert verändert werden. Nach Meinung vieler Fachleute kann jedoch LiMn_2O_4 nur etwa 110-120 Milliamperestunden pro Gramm, entsprechend etwa 0,8 mol Lithium pro Formeleinheit, dauerhaft reversibel zyklisieren. Beim LiNiO_2 und LiCoO_2 können nur etwa 0,5 mol Lithium pro Formeleinheit reversibel zyklisiert werden. Günstiger sieht die Situation bei gemischten Nickeloxiden aus, bei denen ein Teil des
20 Nickels durch Cobalt oder ein anderes Metall, Metalloid oder Übergangsmetall ersetzt ist. Beispielhaft erwähnt sei $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$. Die Verwendung der ganzzahligen Koeffizienten 1 für Lithium oder 2 für Sauerstoff dient nur der Vereinfachung der Formelbeschreibung; in der Praxis werden durch beabsichtigte oder unbeabsichtigte Variation der Einsatzstoff-
mengen auch gebrochene Werte verwendet. Die Erfahrung lehrt, daß die Elemente in
25 weiten - nicht nur geradzahligen - Mengenverhältnissen variiert werden können und dadurch für den Einsatz in Kathoden brauchbare Interkalationsverbindungen erhalten werden. Wesentlich ist, daß die Verbindungen Lithiumionen und genügend zum elektrischen Ladungswechsel fähige Elemente enthalten.

Inzwischen sind viele Verfahren zur Herstellung von Interkalationsverbindungen zur Verwendung in Kathoden beschrieben worden. So wird in der US 4 302 518 die Synthese von $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ durch Temperung einer Mischung von Lithiumcarbonat und Cobaltcarbonat bei 900 °C in Luft, gefolgt von zwei weiteren Bränden, dargestellt. Die US 4 507 371 lehrt, daß die Synthese von Lithiuminterkalationsverbindungen mit dem kubischen Ionengitter $(\text{B}_2)_4\text{X}_4^{n-}$ durch unterschiedliche Reaktionen gelingt: Festkörperreaktionen aus den pulverförmigen Elementen oder ihren Verbindungen bei hohen Temperaturen, Ionenaustauschmethoden oder chemische oder elektrochemische Titrationstechniken. In der US 4 980 080 ist ein Verfahren zur Herstellung von $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ beschrieben, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- 1) Herstellung einer Mischung von Pulvern,
- 2) Erhitzen der Mischung in Luft bei 600-800 °C
- 3) optional: Homogenisieren der Brennware und Wiederholung des Pulverbrandes.

Ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells ist in der DE 19 515 629 beschrieben. Hier wird eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz in disperser Phase umgesetzt und getrocknet, worauf der Trockenrückstand einer Abfolge von Mahlungen und Temperungen unterworfen wird. Ein weiteres naßchemisches Syntheseverfahren ist in der US 5 742 070 beschrieben. Es beruht im wesentlichen auf der Herstellung von Lösungen von Lithium, Übergangsmetall und organischen Säuren und Alkoholen, welche anschließend getrocknet, gemahlen und gebrannt werden.

Die PCT-Anmeldung WO 97/37935 beansprucht ein trockenes Herstellverfahren, wobei Mischungen von Manganoxiden und Lithiumverbindungen mit jeweils kontrollierter Partikelgrößenverteilung bei ausgewählten Temperaturen mehrfach gebrannt werden. In der PCT-Anmeldung WO 98/02931 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganinterkalationsoxiden beschrieben, welches aus der Reaktion von LiOH , MnO_2 und mindestens einem polyfunktionellen Alkohol besteht, der eine Temperaturbehandlung folgt. Die bekannten Herstellverfahren von Lithiummanganoxidpigmenten benötigen allerdings entweder kostspielige Rohstoffe wie gut lösliche Manganverbindungen oder aufwen-

dige Verfahrensschritte, um die hohen Anforderungen, die an Lithiummanganoxidpigmente für den Einsatz in Elektroden gestellt werden, zu befriedigen. Insbesondere war ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von glatten Lithiummanganoxidpigmenten, die sich für die Anwendung in besonders dünn-schichtigen Elektroden eignen, nicht bekannt.

5

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur und mit hoher spezifischer Ladungsdichte bereitzustellen, die sich für den Einsatz in besonders dünn-schichtigen Elektroden für sekundäre Lithiumionen-hochleistungsbatterien eignen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen zur Verfügung zu stellen. Außerdem bestand eine Aufgabe darin, Dünnschichtelektroden bereitzustellen, die sich für den Einsatz in sekundären Lithiumionen-hochleistungsbatterien eignen. Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin, sekundäre Lithiumionenbatterien zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Leistung aufweisen und preisgünstig, umweltfreundlich und sicher sind.

15

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde gelöst, indem Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnschichtelektroden zur Verfügung gestellt werden, wobei die Lithiuminterkalationsverbindungen über eine besonders glatte und hochkristalline Morphologie verfügen, eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,3 bis 5 m²/g, eine am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße von größer als 0,5 µm, einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 30 µm oder kleiner sowie ein inneres Porenvolumen von kleiner als 0,05 ml/g aufweisen und eine ausgeprägte Kristallstruktur besitzen.

25

Dabei soll unter dem Begriff Morphologie das Zusammenwirken der Partikeleigenschaften Porosität (Porengröße und -volumen), Teilchengröße (Durchmesser) und spezifische Oberfläche verstanden werden.

30

Weiterhin wurde gefunden, daß sich derartige Lithiummanganoxidinterkalations-

verbindungen mit einem Verfahren herstellen lassen, welches umfaßt:

- 5 a) Herstellen eines innigen Gemischs aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der Anzahl der Lithiumatome ist, sowie Tempern bei 600°C bis 1000°C in nicht oxidierender Atmosphäre und nachfolgendes Mahlen, wobei eine partikuläre, kristalline Spinellvorläuferverbindung erhalten wird;
- 10 b) Tempern der kristallinen Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500°C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

Auch wurde gefunden, daß Dünnschichtelektroden, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur 15 enthalten, in sekundären Lithiumionenbatterien eine hohe spezifische Ladungsdichte sowie eine hohe Leistung erzielen. Solche Dünnschichtelektroden werden nach an sich bekannten, allgemeinen Verfahren hergestellt, z.B. durch Sprühen, Rakeln und Pressen von Gemischen aus der erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung, Leitpigment und Bindemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit geeigneten Lösungsmitteln und 20 weiteren Zusatzstoffen, auf eine metallische, elektrisch leitende dünne Folie oder einen anderen geeigneten Ableiter.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sekundäre Lithiumionenbatterien, welche die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen als aktives Material der 25 positiven Elektrode enthalten, über eine hohe Leistungsfähigkeit verfügen und gleichzeitig kostengünstig herstellbar, sicher und umweltfreundlich sind.

Solche sekundären Lithiumionenbatterien werden in an sich bekannter Weise hergestellt 30 und bestehen im wesentlichen aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, einem Separator und einem Elektrolyten in einem Gehäuse. Für die erfindungsgemäßen

sekundären Lithiumionenbatterien werden die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen als aktives Material mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel in der positiven Elektrode verwendet, während als aktives Material für die negative Elektrode Graphit oder Kohlenstoff oder eine andere zur Aufnahme von Lithium-
5 ionen fähige Wirtssubstanz mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur zeichnen sich durch besonders gute Verarbeitungs- und elektrische Eigenschaften aus. Sie sind für den Einsatz in besonders dünnschichtigen Elektroden geeignet. Die spezifische
10 Oberfläche der erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen liegt im Bereich von 0,3-5 m²/g, bevorzugt von 0,5-1,9 m²/g und ganz bevorzugt von 0,6-1,5 m²/g. Die Teilchengröße, gemessen am d₅₀-Wert, ist größer als 0,5 µm, bevorzugt größer als 1 µm. Der Durchmesser der Teilchen ist zweckmäßigerweise nicht größer als d₉₀ = 30 µm, bevorzugt kleiner als d₉₀ = 25 µm, ganz bevorzugt kleiner als d₉₀ = 20 µm. Die Teil-
15 chen sind im wesentlichen frei von inneren Poren. Dabei sind innere Poren folgendermaßen definiert: Die Größe der inneren Poren d_{innere} hängt von der Partikelgröße d₅₀ ab. Innere Poren sind stets gleichgroß oder kleiner als ein Viertel der Partikelgröße d₅₀ und sind gleichgroß oder größer als 0,01 µm. Damit ergibt sich für den Größenbereich der inneren Poren folgender Zusammenhang:

$$20 \quad 0,01 \mu\text{m} \leq d_{\text{innere}} \leq d_{50}/4.$$

Das innere Porenvolumen ist das kumulierte Porenvolumen von Poren in diesem Größenbereich. Die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidteilchen sind besonders glatt und haben ein geringes inneres Porenvolumen von weniger als 0,05 ml/g und bevorzugt von weniger als 0,03 ml/g.

25 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen sehr kristallin, was an sehr scharfen Beugungsreflexen der Diffraktogramme erkannt wird. Scharfe Beugungsreflexe entstehen im allgemeinen bei großen Kristallitgrößen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxidinterkalations-

verbindungen mit Spinellstruktur besteht mindestens aus zwei Schritten:

- I. der Herstellung einer partikulären, kristallinen Vorläuferverbindung durch inniges Mischen der Ausgangsstoffe, Tempem in nicht oxidierender Atmosphäre sowie anschließendes Mahlen;
- 5 II. Tempem in oxidierender Atmosphäre, bei dem aus der partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung die erfindungsgemäße glatte, hochkristalline Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung mit Spinellstruktur erhalten wird.

Nachfolgend wird die Synthese eines Lithiummanganoxids mit der erfindungsgemäßen Morphologie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben:

- 10 1.1. Mischen der Einsatzstoffe Li_2CO_3 und Manganoxid Mn_2O_3 . Als Einsatzstoffe für die Herstellung des erfindungsgemäßen Lithiummanganoxids sind auch verschiedene andere bekannte Mangan- und Lithiumverbindungen geeignet, z.B. Li_2O , Mn_2O_3 oder MnO_2 oder Mischungen aus Lithiumoxiden oder Manganoxiden, solange das Gemisch genügend aktiven Sauerstoff enthält. Als
15 Manganverbindung ist Mn_2O_3 und als Lithiumverbindung Li_2CO_3 bevorzugt. Der aktive Sauerstoff fördert die Verbindung von Lithium mit Mangan beim Brennen. Die Menge (Anzahl Äquivalente) an aktivem Sauerstoff muß mindestens so groß sein wie die Anzahl der Lithiumatome. Aktiver Sauerstoff kann durch die Manganverbindung eingebracht werden, sofern die Manganwertigkeit größer als 2
20 ist. Jede Mn-Wertigkeit größer als 2 liefert ein Äquivalent aktiven Sauerstoff, jede Mn-Wertigkeit größer als 3 liefert zwei Äquivalente aktiven Sauerstoff, usw. Aktiver Sauerstoff kann auch durch die Lithiumverbindung eingebracht werden, wobei jede formale Li-Wertigkeit größer als 1 (z.B. Li_2O) ein Äquivalent aktiven Sauerstoff liefert. Der Mischvorgang dauert im allgemeinen zwischen 10 und 60
25 Minuten, bevorzugt jedoch 15 bis 45 Minuten. Als Mischer sind dabei alle gebräuchlichen Mischertypen einsetzbar, bevorzugt Mischer mit eingebauten Mahlwerkzeugen.

- 1.2. Temperung der Mischung in nicht oxidierender Atmosphäre, zweckmäßigerweise in einem Drehrohrofen, bevorzugt unter N_2 , Argon oder einem anderen im wesentlichen sauerstofffreien Gas bei 600°C - 1000 °C mit einer Verweilzeit von 15 bis 120 min. Die Temperung findet bevorzugt unter Stickstoff mit einer Temperatur von 700°C bis 900 °C und einer Verweilzeit von 30 bis 90 Minuten statt. Bei dieser Temperung werden die Verfahrensbedingungen so eingestellt, daß ausschließlich die drei Phasen MnO , $LiMnO_2$ und Mn_3O_4 entstehen. Eine nicht oxidierende Atmosphäre kann auch durch die Einstellung sauerstoffabspaltender Reaktionsbedingungen, also Reaktionsbedingungen, unter denen der Sauerstoffgehalt der eingesetzten Mischung abnimmt, erhalten werden.
- 1.3. Mahlung der getemperten Mischung, bis ein feinteiliges Gemisch erhalten wird. Als geeignete Mühlen seien hier beispielsweise Stiftmühlen, Pralltellermühlen, Universalmühlen, Strahlmühlen o. ä., gegebenenfalls mit Sichtung, genannt. Es können auch mehrere Mahlprozesse hintereinander in gleichen oder verschiedenen Mühlen ausgeführt werden
- 1.4. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Temperung wie in Punkt 1.2, wobei die Temperatur gleich oder höher sein kann als in Punkt 1.2, jedoch nicht höher als 1000°C und bevorzugt nicht höher als 950°C ist. Die Verweilzeit liegt ebenfalls bei 15 bis 120 Minuten.
- 1.5. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Mahlung wie in Punkt 1.3, wobei die gleiche oder eine andere Mühle als bei 1.3 gewählt werden kann und gleiche oder von 1.3 verschiedene Korngrößen und Korngrößenverteilungen erzielt werden.
2. Temperung der partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung unter einer oxidierenden Atmosphäre bei 500°C - 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden. Die Temperung kann dabei in einem Drehrohrofen bevorzugt bei 700°C bis 800°C und - falls der Ofen mit mehreren Heizzonen ausgestattet ist - einer in der letzten Heizzone abgesenkten Temperatur von 450°C - 750 °C ausgeführt werden. Die Verweilzeit in der Heizzone beträgt bevorzugt 0,5-6 Stunden. Die oxidierende Atmosphäre wird bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt. Die Temperung kann ebenso in

einem stationären Ofen unter einer oxidierenden Atmosphäre bei einer bevorzugten Temperatur von 650°C bis 750 °C mit einer Verweilzeit von bevorzugt mehr als 5 Stunden erfolgen. Auch hier wird die oxidierende Atmosphäre bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

5

3. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: Suspendieren der Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung mit Spinellstruktur unter Zusatz eines oder mehrerer alkalischer Lithiumsalze in Wasser und anschließendes Sprühtrocknen bei Temperaturen von 100°C bis 400 °C. Geeignete alkalische Aluminiumsalze sind z.B. Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH oder Gemische aus zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Li_2CO_3 eingesetzt. Der Sprühtrocknung kann sich eine Nachrocknung bei Temperaturen von 100°C bis 300°C anschließen.

10

Zur Erleichterung der Sinterung kann in den Arbeitsschritten 1.1 bis 2 ein Sinterhilfsmittel in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt, hinzugefügt werden. Die Zugabe des Sinterhilfsmittels erfolgt dabei vorzugsweise bei der Herstellung der Mischung, Schritt 1.1. Als Sinterhilfsmittel wird vorzugsweise ein Boroxid, und besonders bevorzugt H_3BO_3 , eingesetzt.

15

- 20 Dünnschichtelektroden, welche die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiummanganoxidverbindungen enthalten, können wie folgt hergestellt werden:

Es wird eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Pigment, Leitruß mit einer Oberfläche von mehr als 50 m²/g, Graphit und einem fluorhaltigen Bindemittel sowie flüchtigen Lösungsmitteln, wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) und/oder Aceton, hergestellt. Im allgemeinen werden folgende Mengen eingesetzt: Pigment: 80 Gewichtsteile, Leitruß und Graphit: 5-15 Gewichtsteile, Bindemittel: 5-15 Gewichtsteile. Die Lösungsmittelmenge wird so gewählt, daß die Mischung versprüht, vergossen oder gerakelt werden kann.

25

- 30 Die Mischung wird in einem oder in mehreren Arbeitsgängen auf einen elektrisch leitenden Ableiter aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Die aufgebrachte Schicht kann

durch bekannte Verfahren, wie Walzen oder Pressen, verdichtet werden.

Zur Herstellung einer sekundären Lithiumionenbatterie wird eine nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Dünnschichtelektrode als Kathode verwendet, während als
5 Anode eine Lithiummetallektrode oder eine Dünnschichtelektrode eingesetzt wird, welche aus Graphit, Kohlenstoff oder einem anderen zur Aufnahme von Lithiumelektronen fähigen Material und einem geeigneten Bindemittel besteht. Diese Elektroden werden zusammen mit einem Separator und einem Elektrolyten sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen in einem Gehäuse zu einer Sekundärbatterie zusammengesetzt und geladen. Derart
10 hergestellte sekundäre Lithiumionenbatterien weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen weisen die in Anspruch 1 beschriebene Morphologie auf. Sie lassen
15 sich vorteilhaft zur Herstellung von besonders dünnen Dünnschichtelektroden verwenden. Sekundäre Lithiumionenbatterien, die die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidspinnelle als aktives Material der positiven Elektrode enthalten, sind insbesondere als Hochleistungsbatterien hervorragend geeignet.

20 Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 3 sowie eines Beispiels genauer beschrieben werden, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

Fig.1 zeigt den Größenbereich der inneren Poren und das innere Porenvolumen für einen Li/Mn-Spinell gemäß des Erfindungsbeispiels

25

Fig.2 zeigt den Größenbereich der inneren Poren und das innere Porenvolumen eines handelsüblichen Li/Mn-Spinells mit einer spezifischen Oberfläche von $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$

Fig.3 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Spinellvorläufgerverbindung gemäß der
30 vorliegenden Erfindung

Erfindungsbeispiel: Herstellung eines Li/Mn-Spinells

1.1 Mischen

- 5 In einem Trommelmischer mit 3 Messerköpfen (2 m³ Inhalt, Firma Lödige) werden 712 kg Manganoxid (Mn₂O₄ der Firma Fermac, Ludwigshafen, nach Mahlung in einer Stiftmühle 250 Z der Firma Alpine) und 184,5 kg Lithiumcarbonat (kleiner 40 µm gemahlene Ware der Firma Chemetall, Frankfurt) in 30 Minuten gemischt. An der Mischung wurden folgen-
- 10 de Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,7 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: 12 m²/g.

1.2. und 1.3. Temperung unter N₂ und Mahlung

- Die Mischung aus 1.1 wurde in einem gasbeheizten Drehrohrföfen (Firma Elino, 3,2 m
- 15 Länge der Heizzone, 300 mm Durchmesser) getempert. Die Brenntemperatur betrug 750±10 °C. Durch das Rohr wurden 11 m³ Stickstoff pro Stunde im Gleichstrom geleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Taktschleuse am Rohrende gegen die Umgebungsluft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% sank. Die Mischung wurde mit ca. 30-40 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen
- 20 pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 500 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,0 g/ml, spezifische Oberfläche: 3 m²/g.
- 25 Etwa 6 Stunden nach Beginn der Synthese wurde am Rohrausgang eine Probe entnommen und röntgenographisch analysiert. Es wurden zahlreiche scharfe Beugungsreflexe gefunden (siehe Abbildung 3), die auf das Vorhandensein folgender kristalliner Phasen hinwiesen: LiMnO₂ (35-0749), MnO (7-0230) und Mn₂O₄ (24-0734). Es wurde keine Spinellphase beobachtet. Die in Klammern aufgeführten Ziffern zeigen die Zuordnung der Beugungs-
- 30 reflexe zu den Verbindungen der JCPDS-Datei. Der Kohlenstoffgehalt der Probe betrug 0,39 Gewichtsprozent, was auf eine weitgehend vollständige Zersetzung des eingesetzten

Li_2CO_3 , also auf weniger als 0,4%, hindeutete.

1.4 und 1.5. Temperung unter N_2 und Mahlung

- 5 Die gemahlene Brennware aus 1.3 wurde in dem gasbeheizten Drehrohrofen (siehe oben) erneut getempert. Die Brenntemperatur betrug 825°C . Durch das Rohr wurden $10 \pm 1 \text{ m}^3/\text{h}$ Stickstoff im Gleichstrom durchgeleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Taktschleuse am Rohrende gegen die Umgebungsluft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% lag. Die Mischung wurde mit ca. 25 kg/h in das Rohr dosiert.
- 10 Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei $0,5^\circ$ Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde war. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 169,5 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte:
- 15 1,4 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.5.1. Wiederholung der Mahlung

- Da das Produkt aus 1.5 noch geringfügig kratzende Anteile enthielt, wurde die Mahlung
- 20 einer Teilmenge von 54 kg in einer Mühle mit Sichterrad (Typ ZPS 50, Firma Alpine) wiederholt. Die Mühlenrotordrehzahl lag bei 15000 U.p.M., das Sichterrad drehte sich mit 4000 U.p.M. Es wurden folgende Meßwerte der sichtergemahlenen Ware erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen: $d_{10} = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 3,0 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 14 \text{ }\mu\text{m}$.

25

2. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

- Eine Menge von 40 kg der gemahlenen Brennware aus 1.5.1 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 5,4 kg/h in das Rohr dosiert.
- 30 Die Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 140 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 25 cm) wurden $0,6 \text{ m}^3$ pro Stunde Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr

drehte sich mit 4/3 Umdrehungen pro Minute und wurde jede Viertel-Umdrehung eine Minute lang angehalten, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 3,3 Stunden erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 0,25 Grad. Es wurden 28,9 kg Lithiummanganoxidspinell hergestellt. Folgende Meßwerte wurden erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,1 g/ml, spezifische Oberfläche: 0,7 m²/g, pH: 8,5, Teilchengrößenverteilung: $d_{10} = 2,7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 7 \mu\text{m}$, $d_{90} = 23 \mu\text{m}$. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte das Diffraktogramm eines phasenreinen Li/Mn-Spinells (analog JCPDS 35-0782) und ergab eine Kristallitgröße von 0,5 μm , erkennbar an scharfen, auch bei 36 Grad teilweise aufgespaltenen Beugungsreflexen. Es wurde die Pulverladung bestimmt und bei der 5. Entladung (Lithium-Einlagerung) ein Wert von 108 Ah/kg gefunden.

3. Suspendieren und Sprühtrocknen mit Li₂CO₃

Es wurde eine Suspension von 10 kg der Brennware aus 2., 10 Liter Wasser und 100 g Lithiumcarbonat mit einem Kothof-Dispergieraggregat in einem Behälter gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung eines Zerstäuberrades getrocknet. Die Heizgastemperatur betrug 350±5 °C, die Abgastemperatur lag bei 130±5 °C. Der Zerstäubergasdruck betrug 4,6 bar. Es wurden 8,9 kg Li/Mn-Spinell mit Li₂CO₃-Schicht erhalten. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen: $d_{10} = 2,3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{90} = 15 \mu\text{m}$, spezifische Oberfläche: 0,9 m²/g. Zuletzt wurde das Pulver 1 Stunde in einem Vakuumtrockenschrank (Wasserstrahlvakuum) bei 110 °C getrocknet.

Zusätzlich wurde die Porengrößenverteilung mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Es waren Interporen (d.h. Poren zwischen nicht miteinander verbundenen Teilchen) der Größe 1-4 μm erkennbar. Das inkrementelle Intrusionsvolumen erreichte bei 3 μm Porengröße ein lokales Maximum von 0,045 ml/g. Im Bereich von 0,02 bis 1 μm wurden keine Poren beobachtet. Es wurden die Pulverladungsdaten bestimmt und bei der 5. Entladung ein Wert von 106 Ah/kg gefunden.

Analytische Untersuchungen:

1. Porengrößenverteilung:

Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 µm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt. Mit dieser Methode können innere Poren, also die Poren innerhalb zusammenhängender Teilchen sowie die sich aus der Oberflächenrauigkeit ergebenden Poren, und Interporen, also die Poren zwischen verschiedenen nicht miteinander verbundenen Teilchen, erfaßt werden. Es werden auch Poren größer als 50 µm, die sich aus der lockeren Schüttung eines Pulvers ergeben, erfaßt.

10

2. Spezifische Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde mit einem Ströhlein-Areameter der Firma Ströhlein, Düsseldorf, nach dem Einpunkt-Differenz-Verfahren nach Haul und Dümbgen in Anlehnung an DIN 66131 bestimmt. Die Trocknung der Pigmente erfolgte bei 140 °C während mindestens 12 Stunden.

15

3. Röntgendiffraktogramme:

Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Diffraktometer D5000 der Fa. AXS erhalten. Die Kristallitgröße wurde aus der integralen Halbwertsbreite des 311 Peaks unter Verwendung der Debye Scherrer Formel und unter Berücksichtigung der üblichen Korrektur für die Apparateverbreiterung berechnet.

20

4. Teilchengrößenverteilung:

Die Teilchengrößenverteilung wurde per Laserbeugung in einem SYMPATEC HELOS Gerät bestimmt. Dabei wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in das zirkulierende Wasserbad gegeben (optische Konzentration: ca. 15-50%). Die Teilchen wurden 50 Sekunden vor und während der 10 Sekunden dauernden Messung mit Ultraschall verteilt. Bei dieser Messung wird im wesentlichen der Durchmesser der zusammenhän-

30

genden Agglomerate erfaßt.

5. Pulverladungsdaten:

- 5 Die Pulverladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:
- Zunächst wurden Hilfsstoffe in einer Mühle gemischt: 1 g Ruß (z.B. Vulcan XC-72 oder Ensaco 250) plus 1 g Graphit (SFG 10) plus 2,2 g PVDF (Aldrich). Mit einem Schnellrührer wurde ein Lack aus 2 g Spinell und 0,4 g Hilfsstoffen in NMP (N-Methylpyrrolidon) gerührt. Zur Herstellung der zu prüfenden Schicht wurde der Lack in bis zu 4 Wiederholungsgängen auf den jeweils vorgetrockneten und leicht erwärmten Titan-Ableiter 10 gesprüht. Die Fläche des Stromableiters betrug $1,3 \text{ cm}^2$. Zwischendurch wurde der Lack jedesmal mit dem Schnellrührer homogenisiert und sofort weiterverarbeitet, um einer möglichen Entmischung der Feststoffe entgegenzuwirken. Der Lack wurde mit Hilfe einer Sprühpistole (air brush Sprühpistole) auf den vorgewärmten Titanableiter gesprüht und 15 getrocknet. Der für die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Messung kritischste Schritt war die Wägung der getrockneten Schicht auf dem Ti-Ableiter. Die Schicht wog etwa 25 mg; sie wurde mit 0,1 mg Auflösung gewogen, entsprechend einem Fehler von 0,4%, bei Differenzwägung maximal 0,8%, im Mittel jedoch weniger.
- 20 Die Elektroden wurden im Ölpumpenvakuum bei 120°C mindestens 12 Stunden lang getrocknet, bevor sie in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten zu einer elektrochemischen Zelle zusammengebaut wurden. Als Anode wurde Lithiummetall (Aldrich, 99,9%, 0,75 mm Dicke) verwendet und weiterhin wurde die handelsübliche Elektrolytlösung LP 30 (1 M LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) verwendet. Der 25 Separator war ein Glasflies von ca. 2 mm Dicke. Die Geometrie der Ladungsmeßzellen ist beschrieben in P. Novák, W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2544 (1995), siehe dort insbesondere Abbildung 1 (es wurde jedoch ohne die dort gezeigte Referenzelektrode gearbeitet).
- 30 Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,4 Volt mit konstanten Strömen von $10 \mu\text{A}$ pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern

in der Größenordnung von jeweils über 10 Stunden führte.

6. Verfahren zur Bestimmung des Porenvolumens

- 5 Das Porenvolumen wurde wie folgt bestimmt: Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 μm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt.

10

15

20

25

30

Patentansprüche:

1. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnschichtelektroden, wobei die Lithiuminterkalationsverbindungen
 - eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,3 bis 5 m²/g,
 - eine am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße von größer als 0,5 µm,
 - einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 30 µm oder kleiner sowie ein inneres Porenvolumen von kleiner als 0,05 ml/g aufweisen und eine ausgeprägte Kristallstruktur besitzen.
2. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, wobei das innere Porenvolumen kleiner als 0,03 ml/g ist.
3. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,5 bis 1,9 m²/g beträgt.
4. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,6 bis 1,5 m²/g beträgt.
5. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße größer als 1 µm ist.
6. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der am d₉₀-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 25 µm ist.

7. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der am d_{90} -Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 20 μm ist.
- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, durch
- a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens
10 eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der Anzahl der Lithiumatome ist, sowie Tempern bei 600°C bis 1000°C in nicht oxidierender Atmosphäre und nachfolgendes Mahlen, wobei eine partikuläre, kristalline Spinellvorläuferverbindung erhalten wird;
15
- b) Tempern der kristallinen Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, durch
- a) a1) Herstellen eines innigen Gemisches aus Li_2O_3 und Mn_3O_4 ;
- 25 a2) Tempern bei 600°C bis 1000°C unter Stickstoff, Argon oder einer anderen nicht oxidierenden Atmosphäre mit einer Verweilzeit von 15 bis 120 Minuten in einem Drehrohrofen,
- a3) Mahlen des getemperten Gemisches zu einer partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung;
30

- b) Tempern der Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.
10. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern gemäß a2) sowie das Mahlen gemäß a3) zwei- oder mehrfach ausgeführt werden.
11. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 8 bis 10, wobei die partikuläre kristalline Spinellvorläuferverbindung aus den drei Phasen MnO , LiMnO_2 und Mn_2O_3 besteht.
12. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von 700 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 Stunden ausgeführt wird.
13. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem stationären Ofen bei einer Temperatur von 650 °C bis 750°C mit einer Verweilzeit von mehr als 5 Stunden ausgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei nach dem Tempern in oxidierender Atmosphäre der erhaltene Feststoff in Wasser unter Zusatz einer oder mehrerer alkalischer Lithiumverbindungen suspendiert und die Suspension bei einer Temperatur von 100 °C bis 400 °C sprühgetrocknet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die alkalische Lithiumverbindung Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, wobei das innige Vermischen in Gegenwart eines Sinterhilfsmittels mit einer Konzentration von 0,1 bis 3%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Feststoffe, ausgeführt wird.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Sinterhilfsmittel ein Boroxid ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Boroxid H_3BO_3 ist.
19. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithium-
10 manganoxid gemäß Anspruch 1 als aktives Material.
20. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 1 als aktives Material der positiven Elektrode.

15

20

25

30

Lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide

Description

- 5 The invention relates to improved lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide and having a spinel structure for thin-film electrodes, to a process for their preparation, to electrodes produced
10 therefrom, and to secondary lithium ion batteries containing lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide as active material of the positive electrode.
- 15 Lithium ion batteries can be made from one or more electrochemical cells which contain electrochemically active pigments. Cells of this type typically consist of an anode (negative electrode), a separator, a cathode (positive electrode) and an electrolyte.
- 20 Batteries containing metallic lithium as anode are known, as are those containing graphite, coke or other carbon particles which, as is known, are able to intercalate alkali metal ions. Also known are batteries containing other lithium intercalation compounds, i.e.
- 25 substances which are able to incorporate and release lithium under the action of an electric potential. The electrolyte typically consists of a lithium salt dissolved in one or more aprotic, normally organic solvents. Further suitable electrolytes are solid
- 30 electrolytes which consist of a polymeric matrix containing an ionically conductive, but electronically insulating medium. The charging process is generally defined in such a way that the anode (the negative pole) takes up lithium ions during charging, while the
- 35 cathode (the positive pole) serves as a source of lithium ions. Cells containing lithium metal as anode are usually charged during assembly.

Cells with anodes containing graphite or other carbon or another host substance which is capable of taking up lithium ions are usually uncharged during assembly. In order that they can be used as energy stores, they must be connected and charged against an intercalation compound containing lithium ions, preferably an intercalation compound containing lithium oxide. During charging, the lithium ions migrate from the intercalation compound to the graphite or carbon or another host substance which is capable of taking up lithium ions. The cell can then be discharged again, during which the lithium moves back. Rechargeable batteries of this type which do not contain metallic lithium are known as lithium ion batteries. Examples thereof are described in US 4,464,447 and US 5,418,090.

LiCoO_2 , LiMn_2O_4 and LiNiO_2 are preferably employed as oxidic materials in the cathodes. All these compounds are also employed with varied mixing ratios of the metal ions in order to establish certain advantages in charging or in the service life. Some or all of the oxygen is sometimes replaced by other elements, for example fluorine or sulfur. While the cobalt compounds are expensive, the nickel compounds are difficult to prepare. By contrast, manganese compounds are relatively cheap.

The specific charge of LiMn_2O_4 is theoretically 148 milliampere hours per gram. This value can be changed by varying the oxygen content or the ratio between the lithium and the manganese. In the opinion of many experts, however, LiMn_2O_4 can only reversibly cycle about 110-120 milliampere hours per gram, corresponding to about 0.8 mol of lithium per formula unit, in the long term. In the case of LiNiO_2 and LiCoO_2 , only about 0.5 mol of lithium per formula unit can be reversibly

cycled. The situation is more favorable in the case of mixed nickel oxides, in which some of the nickel has been replaced by cobalt or another metal, metalloid or transition metal. Mention may be made by way of example of $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. The use of integer coefficients 1 for lithium or 2 for oxygen serves only to simplify the formula description; in practice, fractional values are also used due to intentional or unintentional variation of the amounts of starting materials. Experience teaches that the elements can be varied in broad - not only even numbered - mixing ratios, giving intercalation compounds which are suitable for use in cathodes. It is essential that the compounds contain lithium ions and elements that are sufficiently capable of changing their electric charge.

In the meantime, many processes for the preparation of intercalation compounds for use in cathodes have been described. Thus, US 4,302,518 describes the synthesis of $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ by heating a mixture of lithium carbonate and cobalt carbonate at 900°C in air, followed by two further heating steps. US 4,507,371 teaches that lithium intercalation compounds having the cubic ion lattice $(\text{B}_2)\text{X}_4^{n-}$ can be synthesized by various reactions: solid-state reactions from the pulverulent elements or compounds thereof at high temperatures, ion exchange methods or chemical or electrochemical titration techniques. US 4,980,080 describes a process for the preparation of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ which comprises the following steps:

- 1) preparation of a mixture of powders,
- 2) heating the mixture in air at $600-800^\circ\text{C}$
- 3) optionally: homogenization of the heated product and repetition of the powder heating.

A wet-chemical process for the preparation of a lithium manganese oxide spinel is described in DE 19 515 629. Here, a lithium compound and a manganese salt are
5 reacted in the disperse phase and dried, after which the dry residue is subjected to a sequence of grinding and heating steps. A further wet-chemical synthetic process is described in US 5,742,070. It is essentially based on the preparation of solutions of lithium,
10 transition metal and organic acids and alcohols, which are subsequently dried, ground and heated.

PCT Application WO 97/37935 claims a dry preparation process in which mixtures of manganese oxides and
15 lithium compounds, each with a controlled particle size distribution, are repeatedly heated at selected temperatures. PCT application WO 98/02931 describes a process for the preparation of lithium manganese intercalation oxides which consists of the reaction of LiOH,
20 MnO₂ and at least one polyfunctional alcohol followed by heat treatment. However, the known preparation processes for lithium manganese oxide pigments require either expensive raw materials, such as readily soluble manganese compounds, or complex process steps in order
25 to meet the high demands made of lithium manganese oxide pigments for use in electrodes. In particular, no suitable process was known for the preparation of smooth lithium manganese oxide pigments which are suitable for use in particularly thin-layered
30 electrodes.

The present invention therefore had the object of providing lithium manganese oxide intercalation compounds having a spinel structure and having a high
35 specific charge density which are suitable for use in particularly thin-layered electrodes for high-performance secondary lithium ion batteries. A further

object consisted in providing a simple process for the preparation of lithium manganese oxide intercalation compounds of this type. A further object consisted in the provision of thin film electrodes which are
5 suitable for use in high-performance secondary lithium ion batteries. An additional object consisted in providing secondary lithium ion batteries which have high performance and are inexpensive, environmentally friendly and safe.

10 The object according to the invention has been achieved by the provision of lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide and having a spinel structure for thin-film electrodes, where the lithium
15 intercalation compounds have a particularly smooth and highly crystalline morphology, a specific surface area, determined by the BET method, of from 0.3 to 5 m²/g, a particle size, determined from the d₅₀ value, of greater than 0.5 µm, a diameter, determined from the d₉₀ value,
20 of 30 µm or less, and an internal pore volume of < 0.05 ml/g and have a pronounced crystal structure.

The term "morphology" here is taken to mean the interaction of the particle properties porosity (pore
25 size and volume), particle size (diameter) and specific surface area.

It has furthermore been found that lithium manganese oxide intercalation compounds of this type can be
30 prepared using a process which comprises:

- a) preparation of an intimate mixture of one or more lithium compounds and one or more manganese compounds, where at least one of these compounds
35 or the sum of all compounds contains sufficient active oxygen that the number of equivalents of active oxygen is equal to or greater than the

number of lithium atoms, and heating at from 600°C to 1000°C in a non-oxidizing atmosphere, followed by grinding, giving a particulate, crystalline spinel precursor compound;

5

- b) heating the crystalline spinel precursor compound in an oxidizing atmosphere at from 500°C to 800°C with a residence time of from 0.5 to 10 hours.

10 It has also been found that thin-film electrodes which contain lithium manganese oxide intercalation compounds having a spinel structure prepared by the process according to the invention achieve a high specific charge density and high performance in secondary
15 lithium ion batteries. Thin-film electrodes of this type are produced by general processes which are known per se, for example by spraying, knife coating and pressing of mixtures of the lithium manganese oxide intercalation compound according to the invention,
20 conductive pigment and binder, if desired as a mixture with suitable solvents and further additives, onto a metallic, electrically conducting, thin foil or another suitable collector.

25 It has furthermore been found that secondary lithium ion batteries which contain the lithium manganese oxide intercalation compounds according to the invention as active material of the positive electrode have high performance and at the same time are inexpensive to
30 produce, are safe and are environmentally friendly.

Secondary lithium ion batteries of this type are produced in a manner known per se and essentially consist of a positive electrode, a negative electrode,
35 a separator and an electrolyte in a casing. For the secondary lithium ion batteries according to the invention, the lithium manganese oxide intercalation

compounds according to the invention are used as active material with a suitable binder known per se in the positive electrode, while the active material employed for the negative electrode is graphite or carbon or
5 another host substance which is capable of taking up lithium ions, with a suitable binder known per se.

The lithium manganese oxide intercalation compounds having a spinel structure according to the invention
10 are distinguished by particularly good processing and electrical properties. They are suitable for use in particularly thin-layered electrodes. The specific surface area of the lithium manganese oxide intercalation compounds according to the invention is
15 in the range $0.3 - 5 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably $0.5 - 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ and very preferably $0.6 - 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$. The particle size, measured from the d_{50} value, is greater than $0.5 \text{ }\mu\text{m}$, preferably greater than $1 \text{ }\mu\text{m}$. The diameter of the particles is advantageously not greater than $d_{90} =$
20 $30 \text{ }\mu\text{m}$, preferably less than $d_{90} = 25 \text{ }\mu\text{m}$, very preferably less than $d_{90} = 20 \text{ }\mu\text{m}$. The particles are essentially free from internal pores. Internal pores are defined as follows: the size of the internal pores d_{internal} depends on the particle size d_{50} . Internal pores are always the
25 same size as or smaller than a quarter of the particle size d_{50} and are of equal size or larger than $0.01 \text{ }\mu\text{m}$. The following correlation thus arises for the size range of the internal pores:

30 $0.01 \text{ }\mu\text{m} \leq d_{\text{internal}} \leq d_{50}/4.$

The internal pore volume is the cumulative pore volume of pores in this size range. The lithium manganese oxide particles according to the invention are
35 particularly smooth and have a low internal pore volume of less than 0.05 ml/g and preferably less than 0.03 ml/g .

In addition, the lithium manganese oxide intercalation compounds according to the invention are very crystalline, which is evident from very sharp diffraction reflections in the diffractograms. Sharp diffraction reflections are generally formed in the case of large crystallite sizes.

The process according to the invention for the preparation of lithium manganese oxide intercalation compounds having a spinel structure consists at least of two steps:

I. the preparation of a particulate, crystalline precursor compound by intimate mixing of the starting materials, heating in a non-oxidizing atmosphere and subsequent grinding;

II. heating in an oxidizing atmosphere, in which the particulate, crystalline spinel precursor compound is converted into the smooth, highly crystalline lithium manganese oxide intercalation compound having a spinel structure according to the invention.

The synthesis of a lithium manganese oxide having the morphology according to the invention by the process according to the invention is described below:

1.1. Mixing of the starting materials Li_2CO_3 and manganese oxide Mn_2O_3 . Suitable starting materials for the preparation of the lithium manganese oxide according to the invention are also various other known manganese and lithium compounds, for example Li_2O , Mn_2O_3 or MnO_2 , or mixtures of lithium oxides or manganese oxides, so long as the mixture contains sufficient active oxygen. The preferred

manganese compound is Mn_3O_4 and the preferred lithium compound is Li_2CO_3 . The active oxygen promotes the linking of lithium to manganese during firing. The amount (number of equivalents) of active oxygen must be at least as large as the number of lithium atoms. Active oxygen can be introduced by the manganese compound so long as the manganese valency is greater than 2. Each Mn valency greater than 2 supplies one equivalent of active oxygen, each Mn valency greater than 3 supplies two equivalents of active oxygen, etc. Active oxygen can also be introduced by the lithium compound, where each formal Li valency greater than 1 (for example Li_2O_2) supplies one equivalent of active oxygen. The mixing process generally takes between 10 and 60 minutes, but preferably from 15 to 45 minutes. Mixers which can be employed here are all customary types of mixer, preferably mixers with integrated grinding tools.

1.2. Heating of the mixture in a non-oxidizing atmosphere, advantageously in a rotary tube furnace, preferably under N_2 , argon or another essentially oxygen-free gas at $600^\circ C - 1000^\circ C$ with a residence time of from 15 to 120 minutes. The heating is preferably carried out under nitrogen at a temperature of from $700^\circ C$ to $900^\circ C$ and a residence time of from 30 to 90 minutes. During this heating, the process conditions are set in such a way that exclusively the three phases MnO , $LiMnO_2$ and Mn_3O_4 are formed. A non-oxidizing atmosphere can also be obtained by establishing oxygen-eliminating reaction conditions, i.e. reaction conditions under which the oxygen content of the mixture employed drops.

- 1.3. Grinding of the heated mixture until a finely divided mixture is obtained. Suitable mills here are, for example, tin mills, impact disk mills, universal mills, jet mills or the like, optionally with classification. It is also possible to carry out a plurality of grinding processes one after the other in identical or different mills.
- 1.4. Optional additional step: reheating as in point 1.2, where the temperature may be the same as or higher than in point 1.2, but is not higher than 1000°C and is preferably not higher than 950°C. The residence time is likewise from 15 to 120 minutes.
- 1.5. Optional additional step: regrinding as in point 1.3, where the same or a different mill as in 1.3 can be selected and particle sizes and particle size distributions the same as or different from 1.3 are achieved.
2. Heating of the particulate, crystalline spinel precursor compound under an oxidizing atmosphere at 500°C - 800°C with a residence time of from 0.5 to 10 hours. The heating here can be carried out in a rotary tube furnace, preferably at from 700°C to 800°C and - if the furnace is fitted with a plurality of heating zones - at a reduced temperature of 450°C - 750°C in the final heating zone. The residence time in the heating zone is preferably 0.5 - 6 hours. The oxidizing atmosphere is preferably produced with oxygen. The heating can likewise be carried out in a stationary furnace under an oxidizing atmosphere at a preferred temperature of from 650°C to 750°C with a residence time of preferably greater than 5

hours. Here too, the oxidizing atmosphere is preferably produced with oxygen.

3. Optional addition step: suspension of the lithium
5 manganese oxide intercalation compound having a
spinel structure in water with addition of one or
more alkaline lithium salts, followed by spray-
drying at temperatures of from 100°C to 400°C.
Suitable alkaline aluminum salts are, for example,
10 Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH or mixtures of two or
more thereof. Preference is given to Li_2CO_3 . The
spray-drying may be followed by post-drying at
temperatures of from 100°C to 300°C.

15 In order to simplify the sintering, a sintering aid can
be added in steps 1.1 to 2 in a concentration of from
0.1 to 3% by weight, based on the solids content. The
sintering aid is preferably added during preparation of
the mixture, step 1.1. The sintering aid employed is
20 preferably a boron oxide, particularly preferably H_3BO_3 .

Thin-film electrodes which contain the lithium
manganese oxide compounds prepared by the process
according to the invention can be produced as follows:

25 A mixture of the pigment according to the invention,
conductive black having a surface area of greater than
50 m^2/g , graphite and a fluorine-containing binder, as
well as volatile solvents, such as, for example,
30 N-methylpyrrolidone (NMP) and/or acetone, is prepared.
The following amounts are generally employed: pigment:
80 parts by weight, conductive black and graphite:
5 - 15 parts by weight, binder: 5 - 15 parts by weight.
The amount of solvent is selected in such a way that
35 the mixture can be sprayed, cast or knife-coated.

The mixture is applied to an electrically conductive collector in one or more operations, and the solvent is evaporated. The applied layer can be sealed by known methods, such as rolling or pressing.

5

In order to produce a secondary lithium ion battery, a thin-film electrode produced by the process described above is used as cathode, while the anode employed is a lithium metal electrode or a thin-film electrode consisting of graphite, carbon or another material which is capable of taking up lithium electrons, and a suitable binder. These electrodes are assembled together with a separator and an electrolyte and optionally further constituents in a casing to give a secondary battery and charged. Secondary lithium ion batteries produced in this way have excellent service properties.

The lithium manganese oxide intercalation compounds prepared by the process according to the invention have the morphology described in claim 1. They can advantageously be used for the production of particularly thin thin-film electrodes. Secondary lithium ion batteries which contain the lithium manganese oxide spinels according to the invention as active material of the positive electrode are particularly suitable as high-performance batteries.

The invention is described below in greater detail with reference to figures 1 to 3 and an example, but is not restricted thereto.

Fig. 1 shows the size range of the internal pores and the internal pore volume for an Li/Mn spinel in accordance with the example according to the invention

Fig. 2 shows the size range of the internal pores and the internal pore volume of a commercially available Li/Mn spinel having a specific surface area of $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$

5

Fig. 3 shows the X-ray diffraction pattern of the spinel precursor compound in accordance with the present invention

10 Example according to the invention: Preparation of an Li/Mn spinel

1.1 Mixing

15 712 kg of manganese oxide (Mn_2O_3 from Fermac, Ludwigshafen, after grinding in an Alpine 250 Z pin mill) and 184.5 kg of lithium carbonate (product ground to less than $40 \mu\text{m}$ from Chemetall, Frankfurt) are mixed for 30 minutes in a drum mixer with 3 knife heads
20 (capacity 2 m^3 , Lödige). The following measurement values were obtained from the mixture: bulk density: 0.7 g/ml , tamped density: 1.3 g/ml , specific surface area: $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2. and 1.3. Heating under N_2 and grinding

25

The mixture from 1.1 was heated in a gas-heated rotary tube furnace (Elino, length of heating zone 3.2 m , diameter 300 mm). The firing temperature was $750 \pm 10^\circ\text{C}$. 11 m^3 of nitrogen per hour were passed in
30 cocurrent through the tube. The furnace atmosphere was protected against the ambient air by a double flap airlock valve at the tube end, so that the oxygen content in the rotary tube dropped below 1% . The mixture was metered into the tube at about
35 $30 - 40 \text{ kg/h}$. The tube rotated at 2 revolutions per minute. The inclination of the tube was 0.5 degree, so that the residence time of the product in the heating

zone was about 1 hour. A preliminary fraction of a few kilograms of product was discarded. 500 kg of fired product were subsequently collected. The product was ground in a pin mill (Alpine 250 Z). The following measurement values were obtained: bulk density: 0.8 g/ml, tamped density: 1.0 g/ml, specific surface area: 3 m²/g. About 6 hours after commencement of the synthesis, a sample was taken from the tube outlet and analyzed by X-rays. Numerous sharp diffraction reflections were found (see Figure 3), which indicate the presence of the following crystalline phases: LiMnO₂ (35-0749), MnO (7-0230) and Mn₃O₄ (24-0734). No spinel phase was observed. The numbers shown in brackets indicate the assignment of the diffraction reflections to the compounds in the JCPDS file. The carbon content of the sample was 0.39 percent by weight, which indicated substantially complete decomposition of the Li₂CO₃ employed, i.e. to less than 0.4%.

20

1.4 and 1.5. Heating under N₂ and grinding

The ground fired product from 1.3 was reheated in the gas-heated rotary tube furnace (see above). The firing temperature was 825°C. 10 ± 1 m³/h of nitrogen were passed in cocurrent through the tube. The furnace atmosphere was protected against the ambient air by a double flap airlock valve at the tube end, so that the oxygen content in the rotary tube was less than 1%. The mixture was metered into the tube at about 25 kg/h. The tube rotated at 2 revolutions per minute. The inclination of the tube was 0.5 degree, so that the residence time of the product in the heating zone was about 1 hour. A preliminary fraction of a few kilograms of product was discarded. 169.5 kg of fired product were subsequently collected. The product was ground in a pin mill (Alpine 250 Z). The following measurement

values were obtained: bulk density: 0.8 g/ml, tamped density: 1.4 g/ml, specific surface area: 1.1 m²/g.

1.5.1. Repetition of the grinding

5 Since the product from 1.5 still contained slightly scratching components, the grinding of a part quantity of 54 kg was repeated in a mill with classifier wheel (Alpine ZPS 50). The mill rotor speed was 15,000 rpm,
10 and the classifier wheel rotated at 4000 rpm. The following measurement values of the classifier-ground product were obtained: bulk density: 1.0 g/ml, tamped density: 1.3 g/ml, specific surface area: 1.4 m²/g. The particle size distribution was as follows: d₁₀ = 1.0 μm,
15 d₅₀ = 3.0 μm, d₉₀ = 14 μm.

2. Heating under an oxidizing atmosphere

An amount of 40 kg of the ground fired product from
20 1.5.1 was heated in an electrically heated rotary tube furnace. The powder was metered into the tube at about 5.4 kg/h. The firing temperature was 775°C (length of the heating zone 140 cm). 0.6 m³ per hour of oxygen was passed in cocurrent through the tube (diameter 25 cm).
25 The tube rotated at 4/3 rotations per minute and was paused for 1 minute every quarter rotation so that the residence time of the product in the heating zone reached about 3.3 hours. The inclination of the tube was 0.25 degree. 28.9 kg of lithium manganese oxide
30 spinel were prepared. The following measurement values were obtained: bulk density: 1.0 g/ml, tamped density: 1.1 g/ml, specific surface area: 0.7 m²/g, pH: 8.5, particle size distribution: d₁₀ = 2.7 μm, d₅₀ = 7 μm, d₉₀ = 23 μm. The X-ray diffraction analysis showed the
35 diffractogram of a phase-pure Li/Mn spinel (analogous to JCPDS 35-0782) and gave a crystallite size of 0.5 μm, evident from sharp diffraction reflections, some of

which were split even at 36 degrees. The power charge was determined, and a value of 108 Ah/kg was found in the 5th discharge (lithium intercalation).

5 3. Suspension and spray-drying with Li_2CO_3

A suspension of 10 kg of the fired product from 2., 10 liters of water and 100 g of lithium carbonate was stirred in a tank using a Kotthof dispersion unit and
10 dried in a spray drier (Niro Minor) using an atomization wheel. The heating-gas temperature was $350 \pm 5^\circ\text{C}$, and the outlet gas temperature was $130 \pm 5^\circ\text{C}$. The atomizer gas pressure was 4.6 bar. 8.9 kg of Li/Mn spinel having an Li_2CO_3 layer were obtained. The
15 particle size distribution was as follows: $d_{10} = 2.3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{90} = 15 \mu\text{m}$, specific surface area: $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Finally, the powder was dried at 110°C for 1 hour in a vacuum drying cabinet (water-jet vacuum).

20 In addition, the pore size distribution was determined using the mercury porosymmetry method. Interpores (i.e. pores between particles which were not connected to one another) having a size of 1 - 4 μm were evident. The incremental intrusion volume reached a local maximum of
25 0.045 ml/g at a pore size of 3 μm . No pores were observed in the range from 0.02 to 1 μm . The powder charge data were determined, and a value of 106 Ah/kg was found in the 5th discharge.

30 Analytical measurements:

1. Pore size distribution:

The pore size distribution in the pore size range
35 between 0.01 and 100 μm was determined using the mercury porosymmetry method with an Autopore II instrument (in accordance with DIN 66133). Using this

method, internal pores, i.e. the pores within coherent particles and the pores arising from the surface roughness, and interpores, i.e. the pores between different particles which are not connected to one another, can be measured. Pores larger than 50 μm arising from the loose bed of a powder are also measured.

2. Specific surface area:

10

The specific surface area (BET) was determined using a Ströhlein Areameter from Ströhlein, Düsseldorf, by the one-point difference method of Haul and Dümbgen in accordance with DIN 66131. The pigments were dried at 140°C for at least 12 hours.

15

3. X-ray diffractograms:

X-ray diffractograms were obtained using the AXS D5000 diffractometer. The crystallite size was calculated from the integral half-value width of the 311 peak using the Debye Scherrer formula and taking into account the usual correction for the apparatus spread.

20

4. Particle size distribution:

25

The particle size distribution was determined by laser diffraction in a SYMPATEC HELOS instrument. In this measurement, a spatula tip of the powder to be analyzed was added to the circulating water bath (optical concentration: about 15 - 50%). The particles were distributed by ultrasound for 50 seconds before and during the measurement, which took 10 seconds. This measurement essentially determined the diameter of the coherent agglomerates.

30

35

5. Powder charge data:

The powder charge data were determined as follows:

5 Firstly, auxiliaries were mixed in a mill: 1 g of
carbon black (for example Vulcan XC-72 or Ensaco 250)
plus 1 g of graphite (SFG 10) plus 2.2 g of PVDF
(Aldrich). A coating comprising 2 g of spinel and 0.4 g
of auxiliaries in NMP (N-methylpyrrolidone) was stirred
10 using a high-speed stirrer. In order to produce the
layer to be tested, the coating was sprayed onto the
titanium collector, which had in each case been
predried and slightly warmed, in up to four
repetitions. The area of the current collector was 1.3
cm². Between each application, the coating was
15 homogenized using the high-speed stirrer and
immediately processed further in order to counter
possible separation of the solids. The coating was
sprayed onto the prewarmed titanium collector with the
aid of a spray gun (air brush spray gun) and dried. The
20 most critical step for the reproducibility and
correctness of the measurement was the weighing of the
dried layer on the Ti collector. The layer weighed
about 25 mg; it was weighed to a resolution of 0.1 mg,
corresponding to an error of 0.4%, in the case of
25 differential weighing a maximum of 0.8%, but on average
less.

The electrodes were dried for at least 12 hours at
120°C in an oil-pump vacuum before they were assembled
30 into an electrochemical cell in a glove box filled with
argon. The anode used was lithium metal (Aldrich,
99.9%, 0.75 mm thickness), and the commercially
available electrolyte solution LP 30 (1M LiPF₆ in
ethylene carbonate/dimethyl carbonate 1:1, Merck) was
35 furthermore used. The separator was a glass nonwoven
with a thickness of about 2 mm. The geometry of the
charge measurement cells is described in P. Novák,

W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2544 (1995), see there in particular figure 1 (although the reference electrode shown there was not used).

5

The charging and discharging were carried out in the potential range between 3.3 and 4.4 volts with constant currents of 10 μ A per milligram of oxide, which resulted in charging and discharging times in the order
10 of greater than 10 hours in each case.

6. Method for determination of the pore volume

The pore volume was determined as follows: the pore
15 size distribution in the pore size range between 0.01 and 100 μ m was determined using the mercury porosymmetry method with an Autopore II instrument (in accordance with DIN 66133).

Patent Claims:

1. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure for thin-film electrodes, where the lithium intercalation compound has
 - a specific surface area, determined by the BET method, of from 0.3 to 5 m²/g,
 - a particle size, determined from the d₅₀ value, of greater than 0.5 μm,
 - a diameter, determined from the d₉₀ value, of 30 μm or less, and an internal pore volume of less than 0.05 ml/g and has a pronounced crystal structure.
2. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 1, where the internal pore volume is less than 0.03 ml/g.
3. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claims 1 and 2, where the specific BET surface area is from 0.5 to 1.9 m²/g.
4. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claims 1 and 2, where the specific BET surface area is from 0.6 to 1.5 m²/g.
5. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claims 1 to 4, where the

particle size, determined from the d_{50} value, is greater than $1\text{ }\mu\text{m}$.

- 5 6. A lithium intercalation compound having a spinel structure and containing lithium manganese oxide as claimed in claims 1 to 5, where the diameter, determined from the d_{90} value, is less than $25\text{ }\mu\text{m}$.
- 10 7. A lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claims 1 to 5, where the diameter, determined from the d_{90} value, is less than $20\text{ }\mu\text{m}$.
- 15 8. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 1, by
- 20 a) preparation of an intimate mixture of one or more lithium compounds and one or more manganese compounds, where at least one of these compounds or the sum of all compounds contains sufficient active oxygen that the
- 25 number of equivalents of active oxygen is equal to or greater than the number of lithium atoms, and heating at from 600°C to 1000°C in a non-oxidizing atmosphere, followed by grinding, giving a particulate,
- 30 crystalline spinel precursor compound;
- b) heating the crystalline spinel precursor compound in an oxidizing atmosphere at from 500°C to 800°C with a residence time of from
- 35 0.5 to 10 hours.

9. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 1, by
- 5
- a) a1) preparation of an intimate mixture of Li_2O_3 and Mn_3O_4 ,
- 10 a2) heating at from 600°C to 1000°C under nitrogen, argon or another non-oxidizing atmosphere with a residence time of from 15 to 120 minutes in a rotary tube furnace,
- 15 a3) grinding the heated mixture to give a particulate, crystalline precursor compound;
- 20 b) heating of the spinel precursor compound in an oxidizing atmosphere at from 500°C to 800°C with a residence time of from 0.5 to 10 hours.
- 25 10. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 9, where the heating in a2) and grinding in a3) are carried out two or more times.
- 30 11. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claims 8 to 10, where the particulate, crystalline spinel precursor compound consists of the three
- 35 phases MnO , LiMnO_2 and Mn_3O_4 .

12. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 9, where the heating in an oxidizing atmosphere is carried out in a rotary tube furnace at a temperature of from 700°C to 800°C with a residence time of from 0.5 to 6 hours.
13. A process for the preparation of a lithium intercalation compound containing lithium manganese oxide and having a spinel structure as claimed in claim 9, where the heating in an oxidizing atmosphere is carried out in a stationary furnace at a temperature of from 650°C to 750°C with a residence time of greater than 5 hours.
14. A process as claimed in one of claims 8 to 13, where, after the heating in an oxidizing atmosphere, the resultant solid is suspended in water with addition of one or more alkaline lithium compounds, and the suspension is spray-dried at a temperature of from 100°C to 400°C.
15. A process as claimed in claim 14, where the alkaline lithium compound is Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH or a mixture of two or more of these compounds.
16. A process as claimed in one of claims 8 to 15, where the intimate mixing is carried out in the presence of a sintering aid in a concentration of from 0.1 to 3%, based on the weight of the solids employed.
17. A process as claimed in claim 16, where the sintering aid is a boron oxide.

18. A process as claimed in claim 17, where the boron oxide is H_3BO_3 .
- 5 19. A thin-film electrode for secondary lithium ion batteries containing lithium manganese oxide as claimed in claim 1 as the active material.
- 10 20. A secondary lithium ion battery containing lithium manganese oxide as claimed in claim 1 as the active material of the positive electrode.

1/3

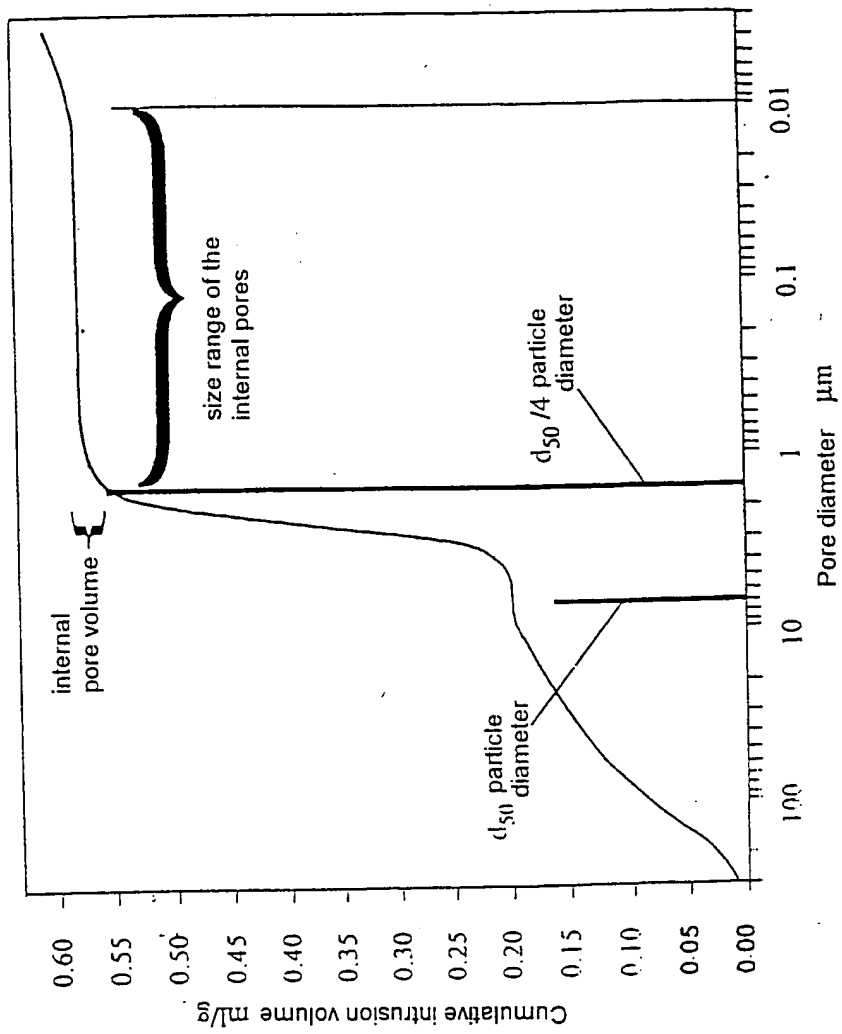


Fig. 1

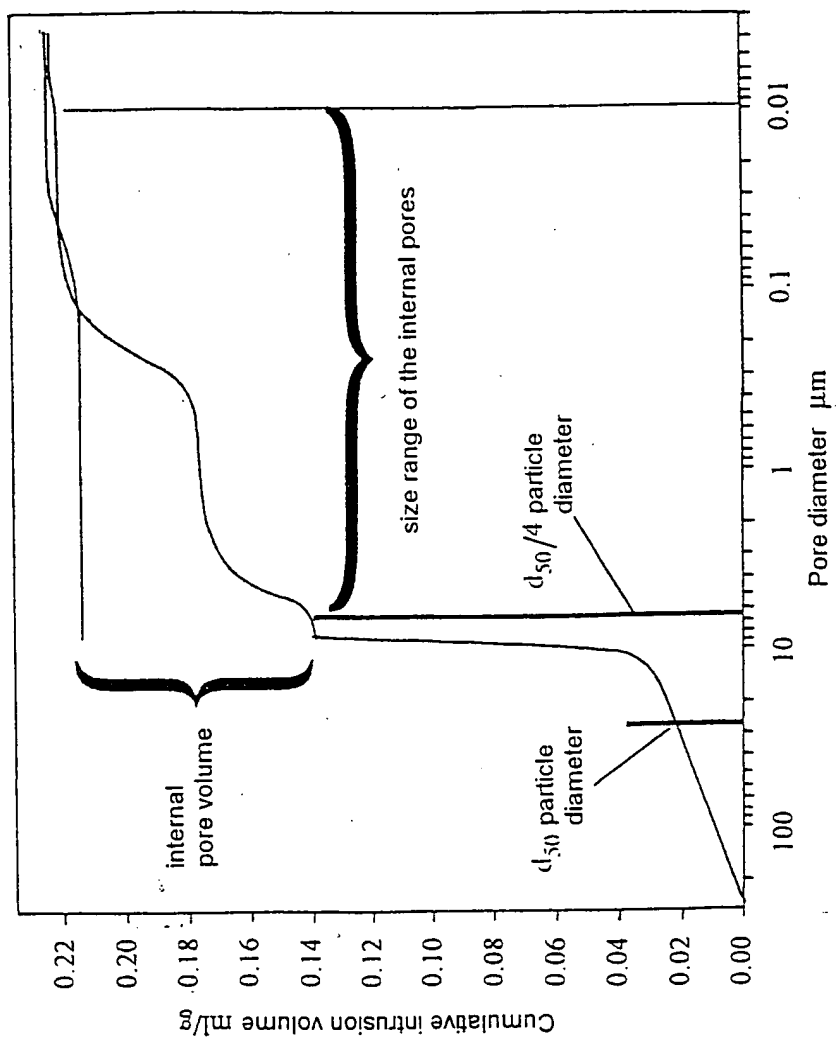


Fig. 2

3/3

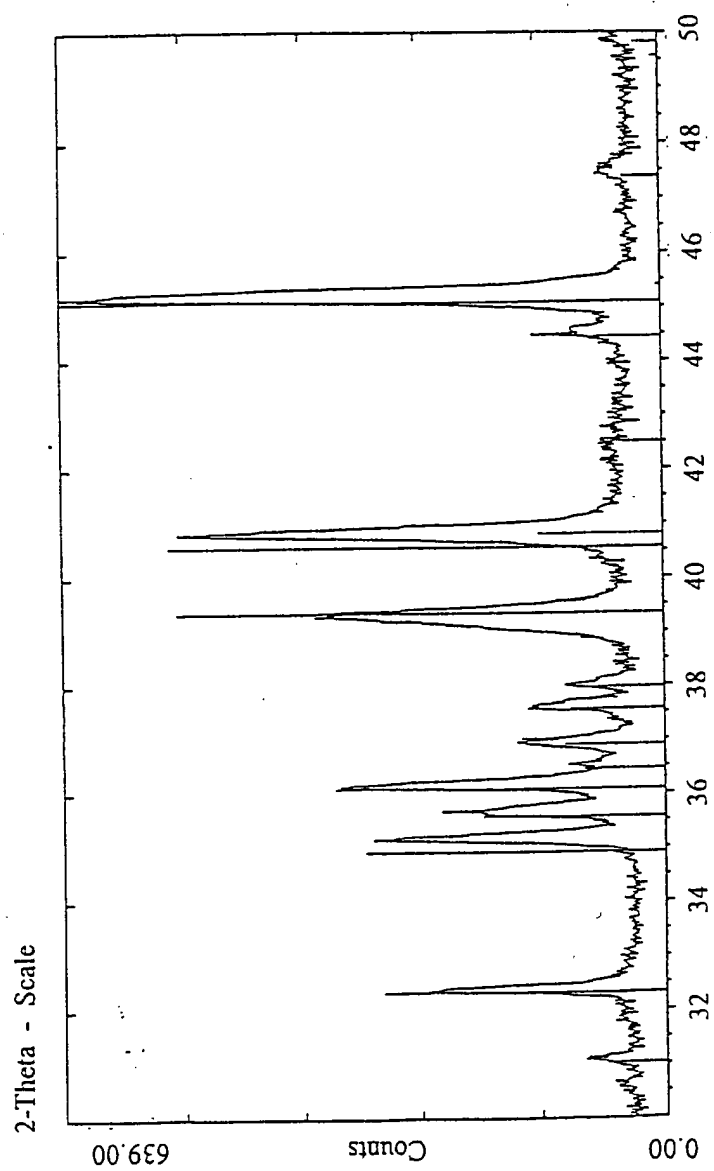


Fig. 3